

**MISSION
INNOVATION**

accelerating the clean energy revolution

POA MATERIALI AVANZATI PER L'ENERGIA**PROGETTO IEMAP - Piattaforma Italiana Accelerata per i Materiali per
l'Energia**

“Scale up dei componenti e dispositivi sviluppati.
Validazione delle prestazioni e della stabilità dei
componenti nella fase di scale-up”

Autori: N. Briguglio, G. Monforte, F. Pantò, F. Giacobello,
M. Giorgianni, G. Satira, M. Bottari, A. S. Aricò

Consiglio Nazionale
delle Ricerche

D3.13, “Scale up dei componenti e dispositivi sviluppati. Validazione delle prestazioni e della stabilità dei componenti nella fase di scale-up”

N. Briguglio, G. Monforte, F. Pantò, F. Giacobello, M. Giorgianni, G. Satira, M. Bottari, A. S. Aricò

Maggio 2023

Report MISSION INNOVATION

Ministero dell’Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA

Mission Innovation 2021-2024 - II annualità

Progetto: Piattaforma Italiana Accelerata per i Materiali per l’Energia

Work package 3: Materiali per elettrolizzatori

Linea di attività 3.8: Scale up dei componenti attivi della cella per essere impiegati nel prototipo finale di elettrolizzatore rigenerativo

Responsabile del Progetto: Massimo Celino (ENEA)

Responsabile della LA: Nicola Briguglio (CNR-ITAIE)

Indice

SOMMARIO	4
INTRODUZIONE	5
1 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	5
1.1 SCALE UP DEI CATALIZZATORI.....	5
1.2 REALIZZAZIONE DEI MEA	5
1.3 DISPOSITIVI IMPIEGATI E PARAMETRI OPERATIVI	7
1.4 RISULTATI ELETTROCHIMICI.....	8
1.5 PROVE DI STABILITÀ	13
1.6 INTERFACCIA PIATTAFORMA IEMAP	15
2 CONCLUSIONI	15
3 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI	15

Sommario

L'attività svolta nel presente report è legata ai risultati raggiunti nel LA 3.7 e riportati nel D 3.12. In dettaglio, il lavoro svolto ha visto lo scale-up dei componenti sviluppati in precedenza con lo scopo di minimizzare le perdite e trasferire informazioni alla piattaforma IEMAP. I catalizzatori che hanno mostrato le migliori prestazioni globali in modalità cella a combustibile ed elettrolizzatore sono stati preparati per essere depositati su un'area attiva da 25 cm². Il processo di deposizione nella fase di scale-up è stato fatto sia manualmente che utilizzando una macchina spray (Sono Tek). I MEA realizzati sono stati successivamente testati in una cella realizzata dalla Baltic ed equipaggiata con piatti da 25 cm² in titanio appositamente progettati.

Nonostante gli inchiostri di partenza avessero la stessa composizione, sono state registrate prestazioni diverse tra i due MEA preparati. Il MEA realizzato tramite processo manuale ha evidenziato un comportamento migliore rispetto a quello realizzato impiegando lo spray automatico. Ad oggi le indagini eseguite non hanno permesso di individuare con certezza la problematica del processo di deposizione automatica ed ulteriori ricerche verranno fatte in futuro.

Introduzione

Il presente report ha lo scopo di illustrare i risultati delle prove elettrochimiche ottenute dallo scale-up dei componenti e MEA rigenerativi sviluppati nella precedente LA 3.7. Il MEA che è stato selezionato durante lo scorso periodo di attività per lo scale up è il MEA4 costituito da IrO₂-Pt Black e Pt/C rispettivamente per l'anodo e il catodo. L'obiettivo progettuale previsto è di mantenere durante la fase di scale up dei componenti le prestazioni minime di progetto di 1.9 V/cella a 1 A/cm² in modalità elettrolisi e 0.6 V/cella a 0.2 A/cm² in modalità cella a combustibile.

1 Descrizione delle attività svolte e risultati

1.1 Scale up dei catalizzatori

L'elettrocatalizzatore IrO₂ è stato sinterizzato usando il metodo di fusione Adams modificato come nella precedente attività. La fase di scale up ha previsto la variazione dei volumi dei reagenti ma mantenendo inalterate le procedure impiegate in precedenza.

Il catalizzatore Pt/C è stato preparato con un metodo a complesso solfito. Il contenuto di Pt è stato determinato mediante analisi termogravimetrica dopo aver bruciato in aria tutto il supporto di carbonio.

Anche in questo caso si è partiti da una sintesi ottimizzata in precedenza e sono stati variati solo i volumi dei reagenti.

1.2 Realizzazione dei MEA

La realizzazione dei MEA è stata eseguita preparando gli inchiostri per la deposizione spray direttamente sulla membrana (CCM). In dettaglio, sono stati preparati due MEA, uno tramite tecnica di spruzzatura manuale e uno impiegando una macchina di deposizione automatica spray (Sono-Teck, fig. 1). La superficie attiva da ricoprire in entrambi i casi è stata di 25 cm². L'obiettivo è stato quello di evidenziare gli effetti dei due processi di deposizione sulle prestazioni elettrochimiche dei MEA. Nella tabella seguente è riportata la composizione di base del MEA realizzato.



Fig. 1. Macchina di deposizione automatica spray.

Tabella 1. Composizione catalitica del MEA caratterizzato elettrochimicamente.

Cod. Cella	Membrana	Catalizzatore Anodo	Ionomero		Ionomero
			Anodo	Catodo	
MEA4 (Ink 4)	Nafion 115	IrO ₂ (1mg cm ⁻²) + Pt black (1 mg/cm ²)	Nafion/20%	47% Pt/C (1mg/cm ²)	Nafion/20%

Il processo di preparazione degli inchiostri in entrambe le tecniche di deposizione (automatico e manuale), consiste nella miscelazione delle polveri dei catalizzatori in quantità opportune con lo ionomero e il solvente. La quantità di ionomero in questo caso è pari al 20% come riportato in tabella mentre la quantità di solvente varia tra le due tecniche di spruzzatura. Il solvente utilizzato è etanolo sia per la tecnica spray che per quella automatica ma vale circa 3-4 ml nel caso primo caso mentre 25 ml nel secondo. In conseguenza, il catalizzatore preparato per la deposizione automatica risulta più diluito.

Successivamente alla miscelazione, la soluzione composta dal catalizzatore, solvente e ionomero viene ulteriormente omogenizzata per circa 20 secondi in un sonotrodo ad ultrasuoni per permettere una migliore dispersione delle polveri metalliche nella soluzione e ridurre i tempi di precipitazione dei metalli durante la fase di spruzzatura.



Fig 2. Sonotrodo impiegato per la miscelazione dei catalizzatori.

Per la deposizione manuale si utilizza una piastra riscaldante sulla quale è appoggiata la membrana per la deposizione. La deposizione avviene tramite un aerografo riempito della soluzione preparata in precedenza. Nella deposizione automatica la soluzione è inserita in una siringa con una capacità di 25 ml e collegata tramite un tubo all'ugello. Anche in questo caso la membrana sulla quale verrà depositato il catalizzatore è posizionata su una piastra scaldante. La deposizione automatica richiede il settaggio di numerosi parametri, come la velocità di avanzamento dell'ugello, la quantità di inchiostro spruzzato in funzione del tempo, la quantità di flusso d'aria e il numero di passate da eseguire sull'area selezionata. Tali parametri sono anche legati alla tipologia di inchiostro da depositare.

1.3 Dispositivi impiegati e parametri operativi

I due MEA preparati tramite le tecniche di deposizione, sono stati testati in due stazioni differenti; una stazione per caratterizzare elettrolizzatori PEM e una per testare celle a combustibile PEM. Le specifiche tecniche delle stazioni sono descritte nel precedente report di progetto D 3.12.

I MEA da 25 cm² sono stati montati su una cella realizzata dalla casa costruttrice Baltic Fuel Cell. La struttura della cella permette di eseguire un serraggio idraulico della cella tramite un collegamento esterno a un sistema di pressurizzazione eseguito con aria.

Nella seguente figura è mostrata la curva di compressione utilizzata per il calcolo dei N/mm² applicati sull'area attiva. La pressione applicata per il serraggio è stata di 8 bar utilizzando aria compressa che corrisponde a circa 2.5 N/mm². Tale valore è stato stabilito dopo alcune prove di serraggio per determina la pressione migliore in base al set up della cella.

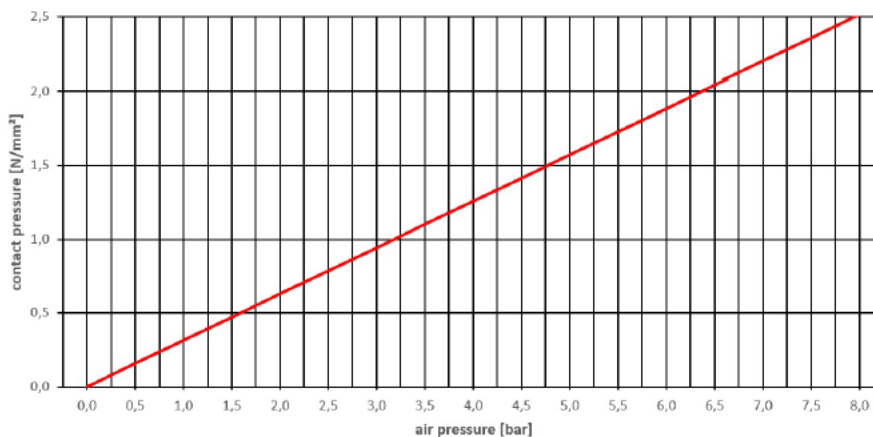


Fig. 3. Curva per il calcolo della pressione applicata sull'area attiva in funzione dell'area attiva (25 cm²).

Nella seguente figura è mostrata la cella Baltic impiegata per i test elettrochimici e la struttura dei flow field. Il MEA è stato montato utilizzando del titanio felt come mezzo poroso per il trasporto (PTL) dei reagenti/prodotti della reazione elettrochimica in quando dimostratosi migliore tra i vari PTL analizzati nella precedente linea di attività scientifica 3.7.

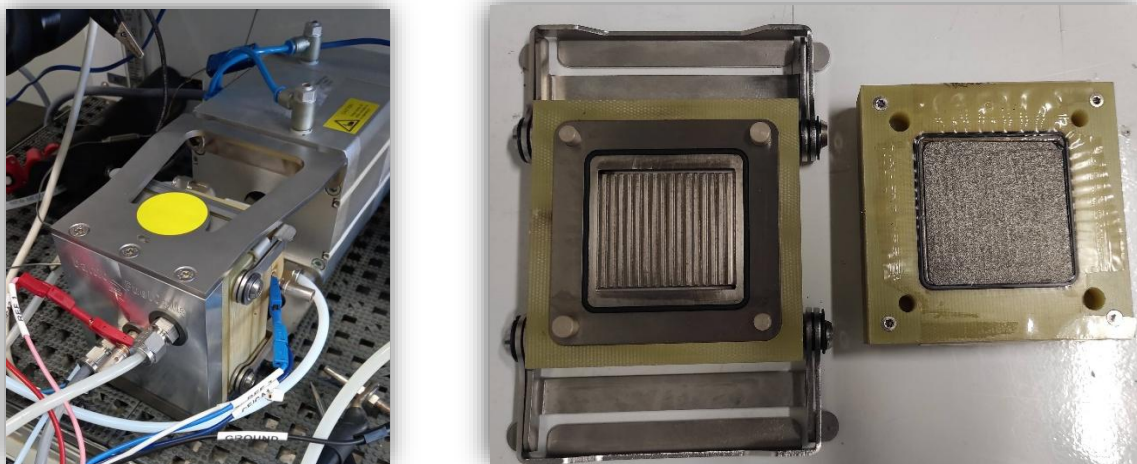


Fig. 4. Cella impiegata per i test elettrochimici rigenerativi.

In tabella 2 sono riportate le condizioni operative dei test per le due modalità di funzionamento della cella reversibile in modalità elettrolisi e cella a combustibile.

Tabella 2. Parametri operativi per i test elettrochimici.

	Reagente	Temperatura cella °C	Pressione kPa	Flusso	RH%
Elettrolisi	H ₂ O	80	Catodo 100; Anodo 100	2.5 ml/min- cm ²	/
Cella a combustibile	O ₂ /H ₂	80	Catodo 150; Anodo 150	2/1.5 stechiometria	50

I MEA preparati sono stati provati prima in modalità cella a combustibile e successivamente in modalità elettrolisi. I test sono stati condotti facendo lavorare l'elettrodo sempre con lo stesso gas per evitare miscele tra combustibile e ossidante. Nella seguente figura, è mostrato il principio di funzionamento applicato nei test. L'elettrodo ossida o riduce il reagente in funzione della modalità di lavoro richiesta (elettrolisi o cella a combustibile).

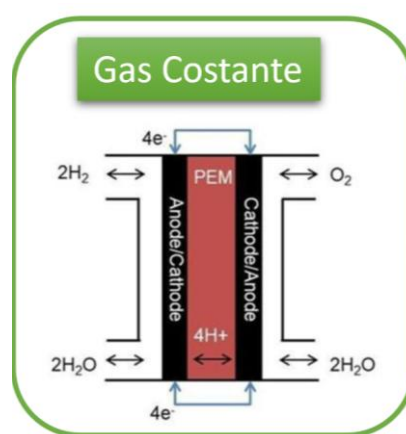


Figura 5. Funzionamento della cella a gas costante.

1.4 Risultati Elettrochimici

Inizialmente è stato testato il MEA da 25 cm² preparato automaticamente in modalità elettrolisi. Nel seguente grafico è mostrato un confronto delle prestazioni del MEA a due portate di acqua, 30 ml/min e 80 ml/min. Si rileva che la prestazione a 30 ml/min sono risultate paragonabili a quelle a 80 ml/min fino a circa 0.55 A/cm². Tale inversione di comportamento potrebbe essere causata da un peggioramento del trasporto di massa causato dalla minore quantità di acqua disponibile sui siti catalitici anche se l'acqua è fornita in eccesso rispetto a quella stechiometrica. Infatti, la reale acqua disponibile sui siti catalitici dipende anche da altri fatti legati ad esempio alla velocità di rimozione del gas prodotto sullo strato catalitico. In questo caso, una maggiore portata di acqua può aiutare a rimuovere più velocemente il gas e a migliorare l'efficienza della reazione. Per investigare meglio il comportamento e le differenze nei due casi, sono state eseguite due spettroscopie di impedenza alla tensione di 1.5V (fig. 6, zona di attivazione della reazione) e a 1.8 V (fig. 7, zona ohmica). In entrambi i casi i risultati hanno mostrato una sostanziale uguaglianza tra le condizioni operative. In dettaglio alla tensione di 1.8 V la resistenza in serie e quella totale risultano leggermente minore a 80 ml/min.

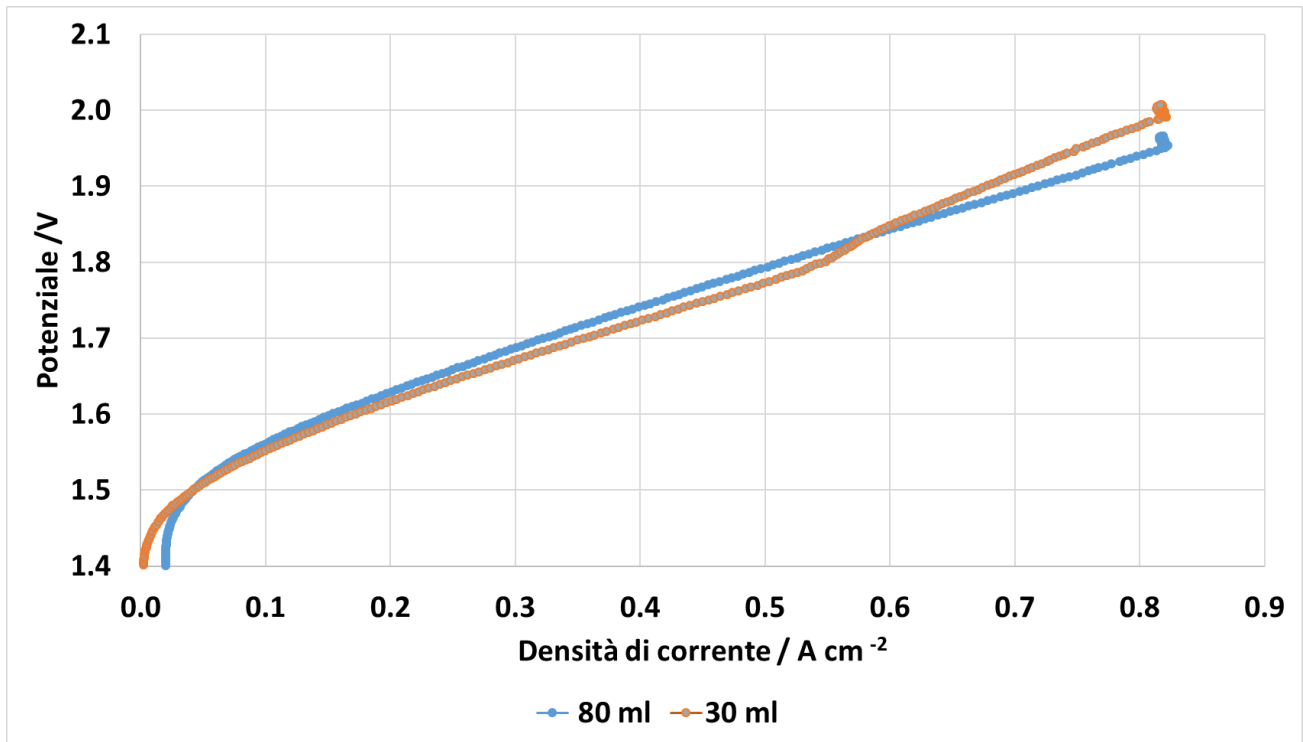


Fig.5. Confronto tra due polarizzazioni dello stesso MEA a due portate di acqua differenti.

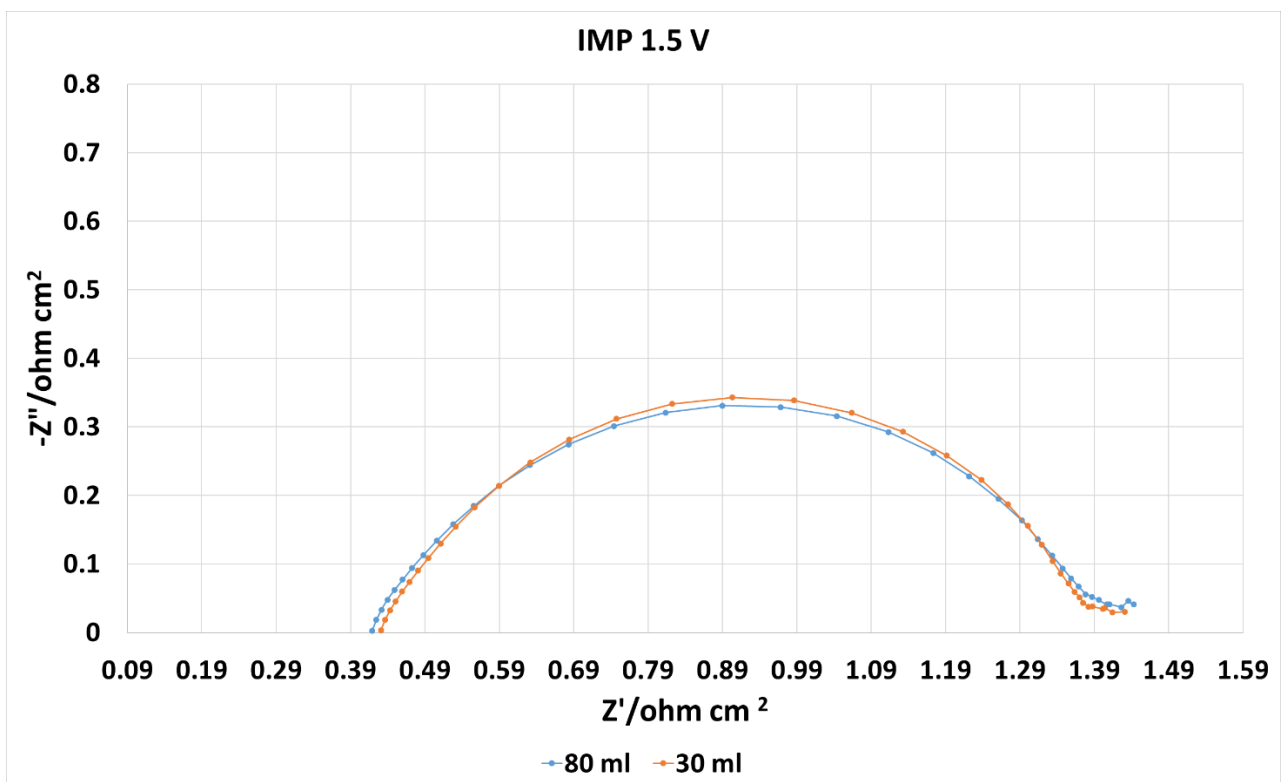


Fig. 6. Spettroscopia di impedenza a 1.5 V a due differenti portate di acqua.

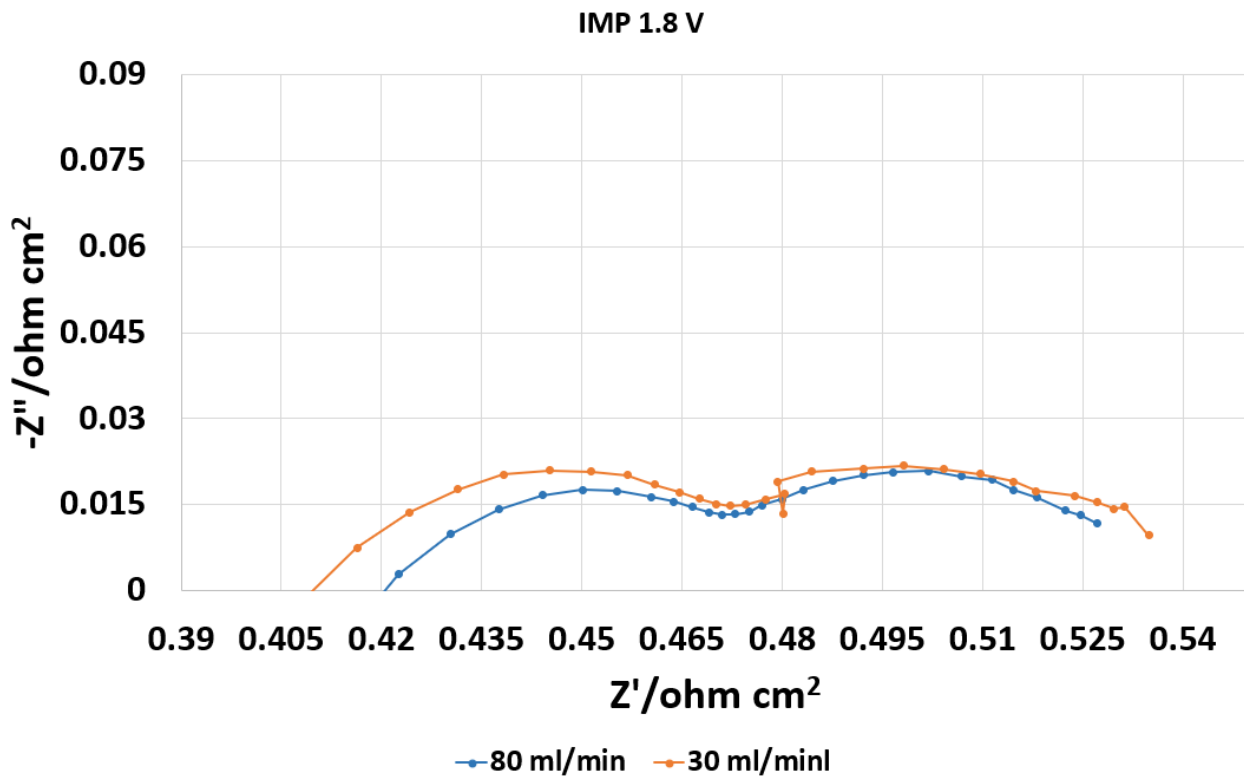


Fig.7. Spettroscopia di impedenza a 1.8 V a due differenti portate di acqua.

Successivamente alla caratterizzazione elettrochimica del MEA realizzato con lo spray automatico è stato caratterizzato il MEA ottenuto tramite spray manuale. In figura 8, è mostrato un confronto delle prestazioni elettrochimiche dei due MEA preparati con le due tecniche. Il MEA realizzato tramite spray manuale mostra una prestazione nettamente superiore rispetto a quello realizzato automaticamente. Inoltre, quest'ultimo non permette di raggiungere i target progettuale stabiliti per questa fase di scale up (75% di efficienza di voltaggio a 1 A/cm^2). Il MEA realizzato tramite spray manuale invece alla corrente di 1 A/cm^2 permette di raggiungere un'efficienza del 78%

La spettroscopia di impedenza eseguita alla tensione di 1.8 V per i due MEA realizzati, mostra una sostanziale differenza sia in termini di resistenza in serie sia di quella al trasferimento di carica. Il MEA realizzato tramite spray manuale ha una resistenza in serie che vale circa 0.25 ohm cm^2 mentre quello realizzato tramite tecnica automatica vale 0.41 ohm cm^2 . Inoltre anche il trasferimento di carica risulta essere a favore della tecnica manuale. Tali risultati permettono di capire che esiste una problematica legata alla tecnica di deposizione spray ma non fornisce informazioni sulla causa del problema.

In figura 10 è mostrato il confronto tra le prestazioni elettrochimiche in modalità elettrolisi tra il MEA da 8 cm^2 realizzato durante la precedente attività di ricerca (LA 3.7) e il MEA da 25 cm^2 realizzato per lo scale-up. Il confronto si riferisce a due MEA realizzati con la tecnica di deposizione manuale.

Entrambi i MEA permettono di raggiungere l'obiettivo progettuale ma il MEA da 8 cm^2 mostra prestazioni migliori come aspettato. Infatti, la fase di scale up comporta delle perdite dovute alla maggiore complessità realizzativa della componentistica. Problematiche legate alle resistenze di contatto e alla minore uniformità nella distribuzione dei catalizzatori sono probabilmente le principali cause della differenza di prestazioni tra i due MEA. Alla corrente di 1 A/cm^2 , il MEA da 8 cm^2 ha un'efficienza del 83% mentre quello da 25 cm^2 del 78%.

Tale differenza di prestazione è evidente in figura 11 dove la spettroscopia di impedenza a 1.8 V rivela che la resistenza in serie rappresenta la maggiore perdita durante lo scale up. Il contatto tra i componenti e l'hardware in generale sembrano influenzare maggiormente le prestazioni.

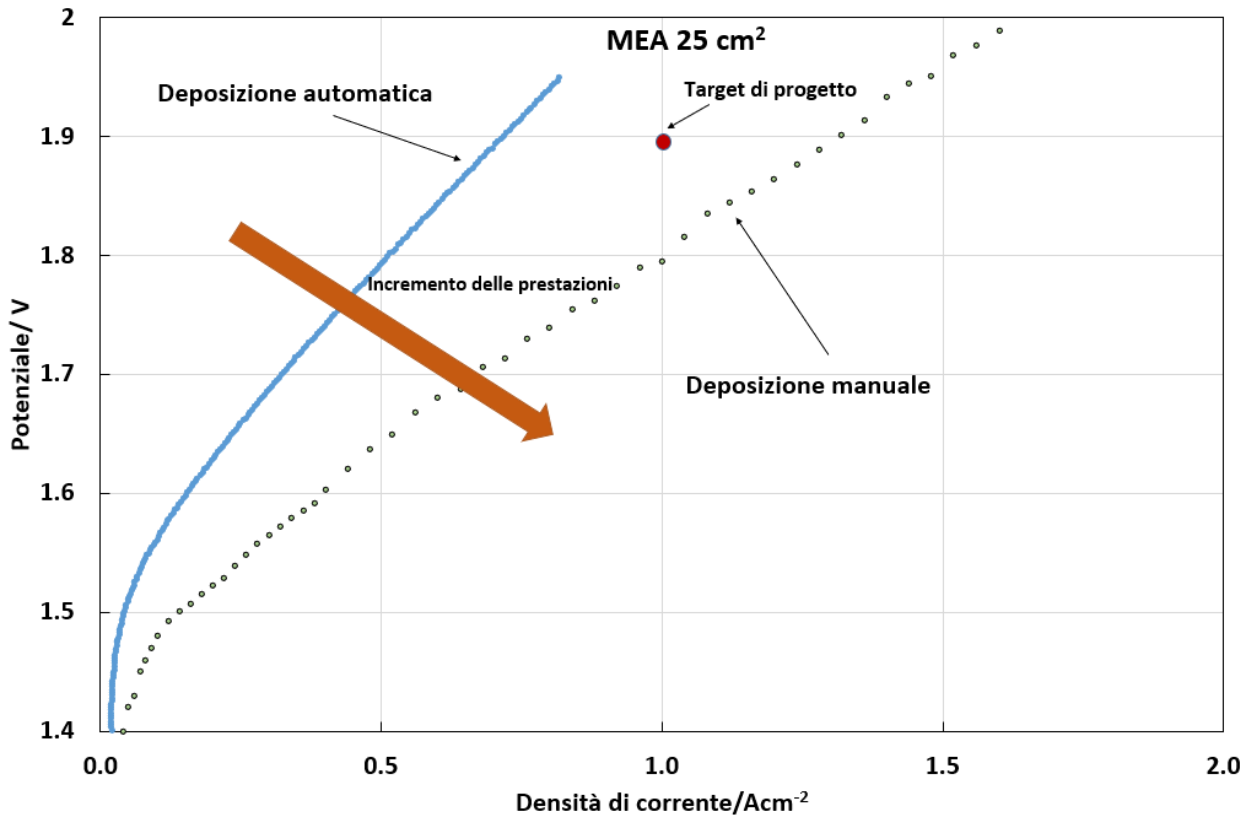


Fig. 8. Confronto di prestazioni elettrochimiche tra la deposizione manuale e quella automatica; MEA da 25 cm².

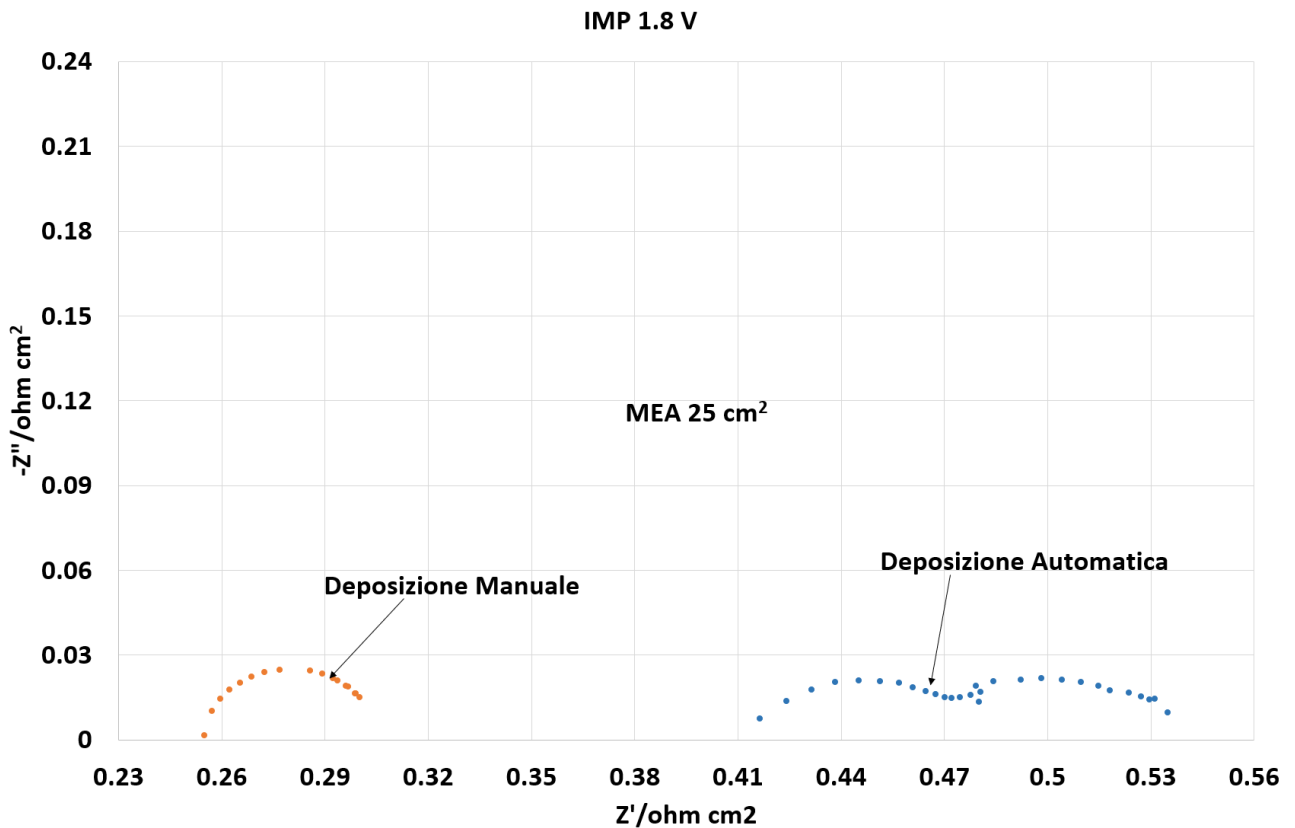


Fig. 9. Spettroscopia di impedenza a 1.8 V: confronto tra la deposizione manuale e quella automatica su un 'area attiva di 25 cm².

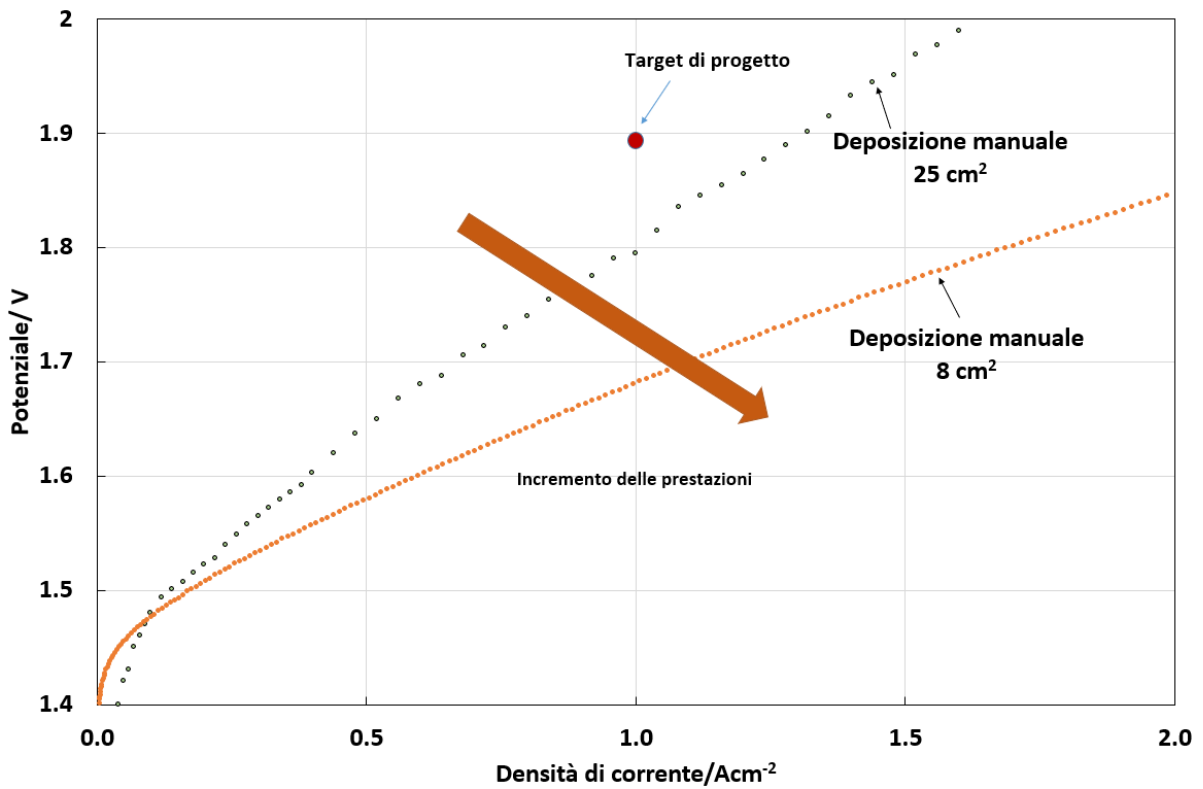


Fig 10. Confronto di prestazioni elettrochimiche nella fase di scale up da 8 a 25 cm² con tecnica di deposizione manuale.

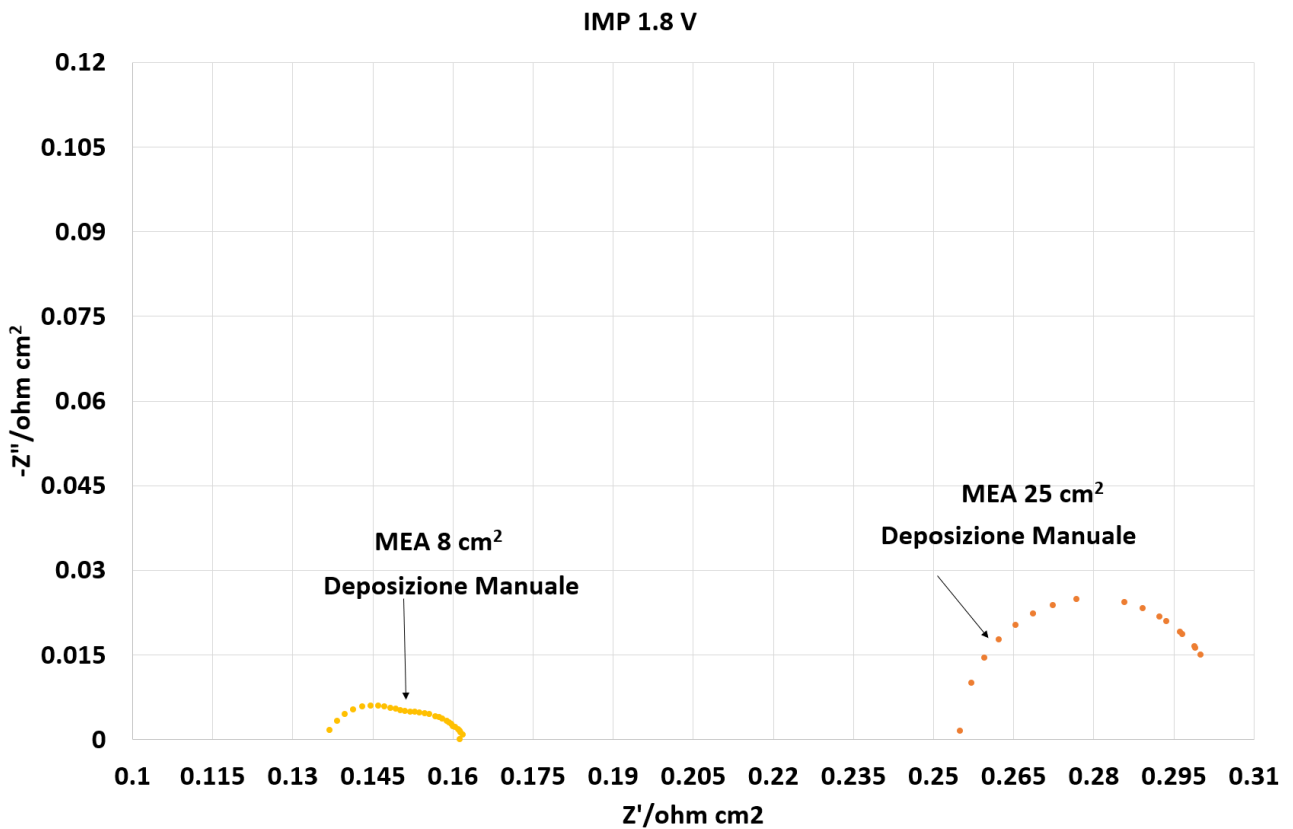


Fig. 11. Spettroscopia di impedenza a 1.8 V: confronto tra le deposizioni manuali di due MEA di area attiva di attiva di 25 cm² e 8 cm².

In figura 12 è mostrato il confronto dei MEA da 8 e 25 cm² in modalità cella a combustibile. La caratterizzazione elettrochimica mostra un leggero peggioramento delle prestazioni del MEA da 25 cm² le cui prestazioni permettono comunque di raggiungere l'obiettivo progettuale (50% @ 0.2 A/cm²).

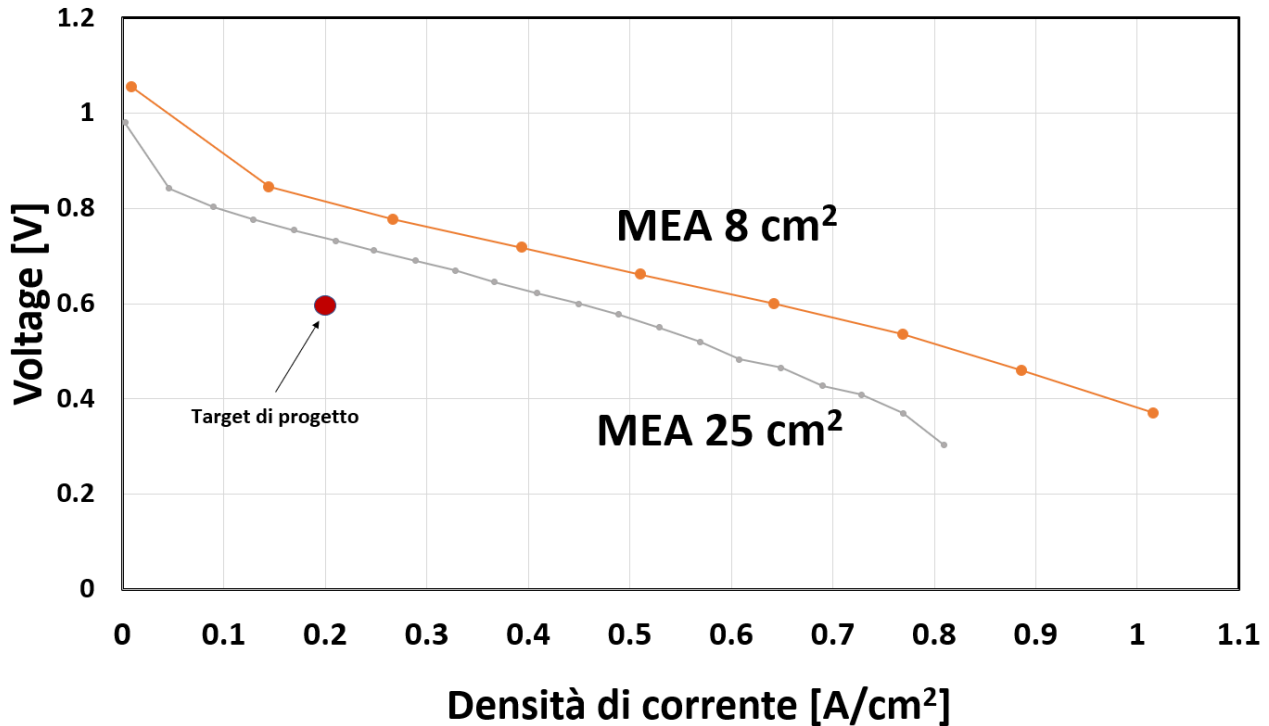


Figura 12. Prestazioni elettrochimiche della cella reversibile in modalità cella a combustibile PEM.

1.5 Prove di stabilità

A seguito delle prove di caratterizzazione elettrochimica sono state condotte delle prove di stabilità del MEA per verificare il comportamento dei catalizzatori.

Le prove sono state fatte sia in modalità cella a combustibile che elettrolizzatore rispettivamente ad una corrente di 0.2 A/cm² e 1 A/cm².

In modalità elettrolisi (fig. 13) si è registrato un comportamento abbastanza stabile nel tempo caratterizzato da alcune perdite reversibili e altre irreversibili che hanno comportato una perdita di tensione totale di circa 24 mV.

Nella modalità cella a combustibile (fig.14) si è registrata una maggiore instabilità durante il periodo di prova probabilmente legata alla produzione di acqua nel comparto catodico che ha causato un allagamento. La produzione e lo smaltimento dell'acqua induce un comportamento discontinuo del catalizzatore che provoca delle instabilità temporanea.

È necessario approfondire questo aspetto per migliorare il management dell'acqua in cella e ridurre questi fenomeni di allagamento attraverso un allontanamento più veloce dell'acqua dai siti catalitici. L'uso delle fibre di titanio ha permesso di migliorare questo fenomeno come dimostrato nella precedente linea di attività ma la distribuzione dei gas in cella deve essere ottimizzata tenendo conto della reversibilità del dispositivo.

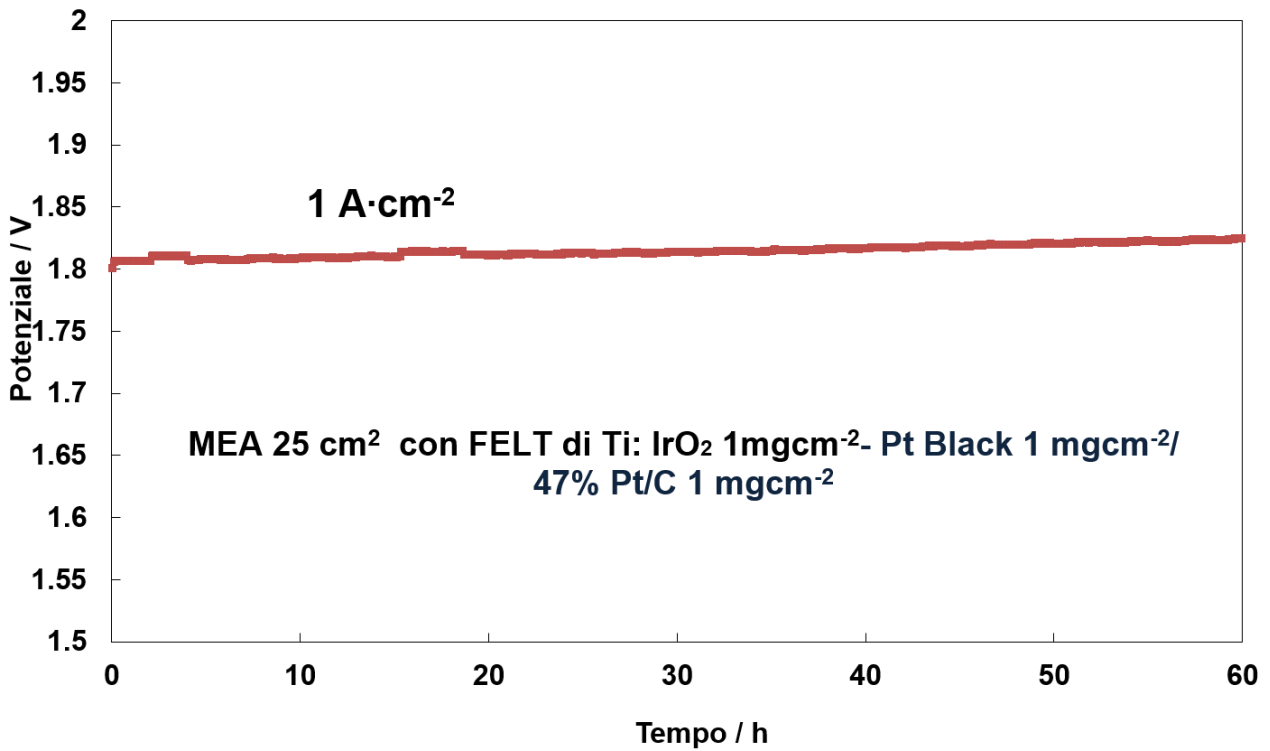


Figura 13. Test di stabilità e degradazione del MEA 4 con fibra di titanio come PTL in modalità elettrolisi.

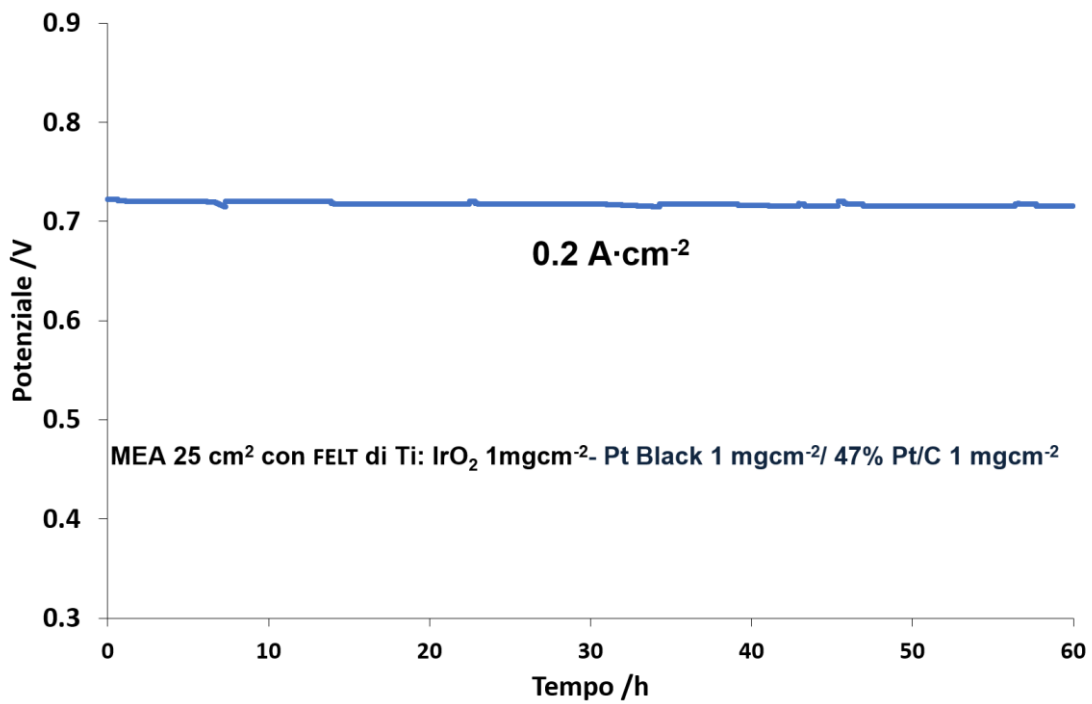


Figura 14. Test di stabilità e degradazione del MEA 4 con fibra di titanio come PTL in modalità FC.

1.6 Interfaccia piattaforma IEMAP

In questo periodo di attività sono stati seguiti due webinar sulla modalità di caricamento dei dati sulla piattaforma IEMAP. Lo scopo è stato quello di individuare un format idoneo per permettere agli utenti di inserire tutte le informazioni utili legate alle diverse attività di ricerca. Durante i webinar sono state fatte delle prove per caricare i dati sulla piattaforma con la finalità di evidenziare le criticità e raccogliere eventuali suggerimenti.

A seguito degli input pervenuti durante il primo webinar, la piattaforma è stata aggiornata e semplificata in termini di interfaccia utente rispetto alla precedente versione. Sulla base delle informazioni acquisite durante i webinar saranno preparati dei file nel formato richiesto per poterli caricare sul portale e condividerli con gli altri utenti.

2 Conclusioni

La presente l'attività di ricerca ha avuto come oggetto lo scale up dei MEA realizzati nella precedente linea di attività al fine di verificare le perdite in termini prestazioni ed evidenziare eventuali criticità.

A tale scopo sono stati realizzati due MEA con la migliore formulazione chimica selezionata nella LA 3.7. Lo scale-up è consistito nel passare da un MEA con area attiva da 8 cm² ad uno con area attiva da 25 cm². Inoltre, sono state confrontate la tecnica di deposizione manuale con quella automatica. La tecnica di deposizione automatica è stata eseguita tramite il dispositivo SONO-TEK, spruzzando direttamente i catalizzatori sulla membrana (CCM). La stessa procedura è stata eseguita con la tecnica di deposizione manuale. La preparazione dei catalizzatori è stata la stessa per entrambe le tecniche di deposizione adottate ma è stato necessario diluire maggiormente l'inchiostro nel caso della deposizione automatica per rendere l'inchiostro adatto a tale tecnica.

L'analisi delle prestazioni tra i due MEA ha evidenziato che il MEA realizzato con tecnica di deposizione manuale ha prestazioni migliori e ha permesso di raggiungere gli obiettivi progettuali (75% EL mode) con un'efficienza del 78% ad una corrente di 1 A/cm² in modalità elettrolisi. Anche in modalità cella a combustibile il MEA realizzato manualmente ha raggiunto gli obiettivi progettuali (50% @ 0.2A/cm²) facendo registrare un'efficienza del 58% @ 0.2 A/cm².

Il MEA realizzato tramite deposizione automatica non ha permesso di raggiungere gli obiettivi progettuali e le cause di questa anomalia non sono note e saranno necessarie ulteriori indagini per capire le problematiche. Il confronto tra il MEA da 8 cm² e 25 cm² ha evidenziato un abbassamento delle prestazioni nella fase di scale up sia in modalità cella a combustibile che elettrolisi. La maggiore resistenza in serie del MEA a larga area sembra essere la causa principale di tale differenza di prestazione soprattutto in modalità elettrolisi. In modalità cella a combustibile sono stati evidenziati dei problemi diffusivi a maggiori correnti di lavoro probabilmente legati ad una distribuzione dei reagenti meno uniforme sui siti catalitici e all'allagamento del comparto catodico.

I risultati raggiunti e le informazioni acquisite saranno elaborate per poterle caricare sulla piattaforma IEMAP in modo da implementare il database realizzato. La collaborazione con gli sviluppatori sarà intensificata in futuro per migliorare la fruizione dei dati prodotti all'interno del sito.

3 Abbreviazioni ed acronimi

MEA, Membrane Electrode Assembly

CCM, Catalyst-Coated Membrane

PTL, Porous Transport Layer